



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(19)



(11)

EP 1 295 877 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- (43) Veröffentlichungstag:  
26.03.2003 Patentblatt 2003/13
- (51) Int Cl.7: C07D 311/86, A01N 43/16
- (21) Anmeldenummer: 02020207.3
- (22) Anmelddatum: 10.09.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.09.2001 DE 10146706

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)

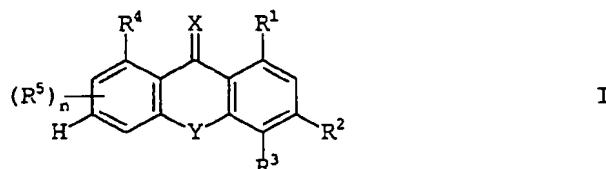
(72) Erfinder:

- Rose, Ingo, Dr.  
68159 Mannheim (DE)
- Tormo i Blasco, Jordi, Dr.  
67117 Limburgerhof (DE)
- Gewehr, Markus, Dr.  
56288 Kastellaun (DE)
- Grammenos, Wassilios, Dr.  
67071 Ludwigshafen (DE)

- Müller, Bernd, Dr.  
67227 Frankenthal (DE)
- Rheinheimer, Joachim, Dr.  
67063 Ludwigshafen (DE)
- Schäfer, Peter, Dr.  
67308 Ottersheim (DE)
- Schieweck, Frank, Dr.  
67258 Hessheim (DE)
- Grote, Thomas, Dr.  
67157 Wachenheim (DE)
- Gypser, Andreas, Dr.  
68159 Mannheim (DE)
- Ammermann, Eberhard, Dr.  
64646 Heppenheim (DE)
- Lorenz, Gisela, Dr.  
67434 Hambach (DE)
- Stierl, Reinhard, Dr.  
67112 Mutterstadt (DE)
- Strathmann, Siegfried, Dr.  
67117 Limburgerhof (DE)

(54) Xanthonderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie sie enthaltende Mittel

(57) Xanthonderivate der Formel I



in der der Index und die Variablen folgende Bedeutung haben

n 0, 1 oder 2;

R<sup>1</sup> Alkyl oder Halogenalkyl;R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> Alkoxy, Alkenyloxy oder Alkinyloxy,  
oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> bilden gemeinsam eine ggf. subst. Oxy-alkylenoxygruppe;R<sup>4</sup> Halogen, Cyano, Hydroxy, Amino, Mercapto, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylcarbonyloxy oder Alkylcarbonylthio;R<sup>5</sup> eine Gruppe R<sup>4</sup>, wobei die Gruppen R<sup>5</sup> verschieden sein können, wenn n=2 ist;

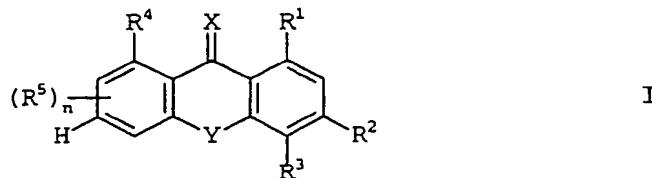
**EP 1 295 877 A1**

X, Y      Sauerstoff oder Schwefel;

Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Xanthonderivate der Formel I



in der der Index und die Variablen folgende Bedeutung haben

15 n 0, 1 oder 2;

R¹ C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl;

20 R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> bilden gemeinsam eine Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxygruppe, die unsubstituiert oder durch 1 bis 4 der folgenden Reste substituiert ist: Halogen, Cyano, Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

25 R<sup>4</sup> Halogen, Cyano, Hydroxy, Amino, Mercapto, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylothio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyloxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylthio;

30 R<sup>5</sup> eine Gruppe R<sup>4</sup>, wobei die Gruppen R<sup>5</sup> verschieden sein können, wenn n=2 ist;

X, Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel.

35 [0002] Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen, sie enthaltende Mittel sowie ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen.

[0003] Aus DE-A 4301424 sind Azaxanthone mit herbizider Wirkung bekannt.

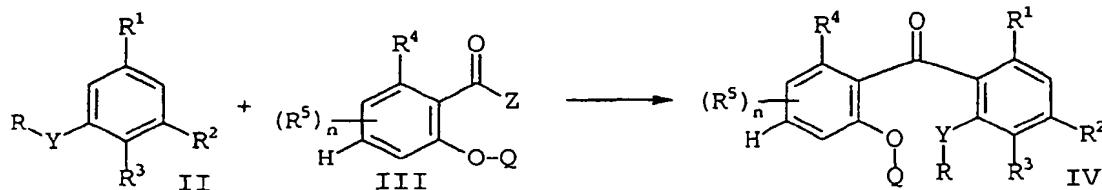
[0004] Eine Wirkung von Xanthonderivaten gegen pflanzenpathogene Pilze ist im Stand der Technik bisher nicht beschrieben.

40 [0005] Der Erfindung lag als Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit hoher Wirksamkeit gegen pflanzenpathogene Schadpilze zu finden.

[0006] Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen gefunden. Des Weiteren wurden Verfahren zu ihrer Herstellung, sie enthaltende Mittel sowie deren Verwendung, bzw. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Verwendung der Verbindungen I gefunden.

45 [0007] Die Verbindungen I können auf verschiedenen Wegen erhalten werden. Vorteilhaft geht man von Alkylbenzolderivaten der Formel II aus, in der R für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe steht, und Salicylsäurederivaten der Formel III, in der Q eine Schutzgruppe, insbesondere eine alkalisch abspaltbare Schutzgruppe, wie beispielsweise Wasserstoff oder Alkylcarbonyl, und Z Halogen, Alkoxy oder Hydroxy darstellt [vgl. T. W. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, 1991, S. 10 - 142].

50



[0008] Die Acylierung von II zu IV erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -78°C bis 150°C, vorzugsweise 0°C bis 100°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Säure, einer Lewis-Säure oder eines wasserentziehenden Mittels, wie beispielsweise P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oder POCl<sub>3</sub> [vgl. Organikum, 20. Auflage, S. 359-363, Joh. A. Barth Verlag, Heidelberg und Leipzig (1996)].

[0009] Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Nitro-

benzol, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether, Nitrile, Ketone, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid. Bevorzugt ist Nitrobenzol und halogenierte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Dichlormethan. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

5 [0010] Als Säuren und saure Katalysatoren finden anorganische Säuren wie Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Perchlorsäure, Lewis-Säuren wie Bortrifluorid, Aluminiumtrichlorid, Eisen-III-chlorid, Zinn-IV-chlorid, Titan-IV-chlorid und Zink-II-chlorid, sowie organische Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Camphersulfonsäure, Zitronensäure, Trifluormethansulfonsäure und Trifluoressigsäure, anorganische Säureanhydride wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure sowie Phosphoroxychlorid Verwendung.

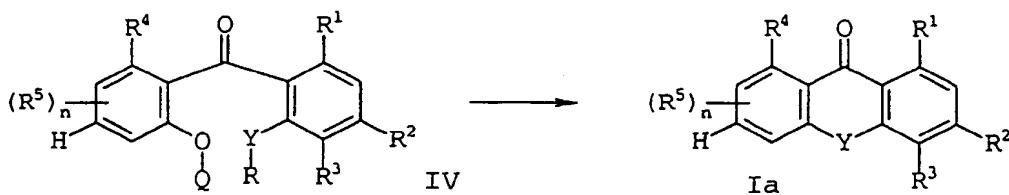
10 [0011] Die Säuren werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch bis zu äquimolar, im Überschuß oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

[0012] Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute vorteilhaft sein, II in einem Überschuß bezogen auf III einzusetzen.

15 [0013] Die Ausgangsstoffe II sind in der Literatur bekannt [Liebigs Ann. Chem., S. 220 (1969); JACS, Bd. 113, S. 8516-8518 (1991)] oder können gemäß der zitierten Literatur hergestellt werden.

[0014] Die Einführung der Schutzgruppe Q in die Salicylsäurederivate III erfolgt gemäß literaturbekannter Methoden [vgl. T. W. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, 1991, S. 10 - 142]. Als Schutzgruppen kommen allgemein unter alkalischen Bedingungen abspaltbare Gruppen, wie C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylcarbonyl oder Wasserstoff, insbesondere die Pivaloylgruppe in Betracht.

20 [0015] Die Cyclisierung von Verbindungen IV zu den Xanthonen der Formel I, in der X Sauerstoff bedeutet (Formel Ia), erfolgt allgemein bei Temperaturen von -78°C bis 150°C, vorzugsweise 0°C bis 50°C, in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. Org. Prep. Proced. Int., Bd. 10, S. 79 (1978)].



[0016] Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkohol-Wasser-Gemische. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

[0017] Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium, außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine, Pyridin, substituierte Pyridine sowie bicyclische Amine in Betracht. Bevorzugt werden Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate und Alkalimetallhydride. Besonders bevorzugt werden NaOH, KOH, NaHCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

45 [0018] Die Abspaltung der Schutzgruppe aus IV und die Cyclisierung kann auch zweistufig erfolgen. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von -50°C bis 100°C, vorzugsweise 0°C bis 50°C, in einem inerten Lösungsmittel, bevorzugt in Alkohol-Wasser-Gemischen in Gegenwart einer Base.

[0019] Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, in Betracht. Besonders bevorzugt wird Natriumhydrogencarbonat.

[0020] Die Cyclisierung der Verbindungen IV, in denen Q Wasserstoff bedeutet, erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise 50°C bis 150°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. Org. Prep. Proced. Int. Bd. 10, S. 79 (1978)].

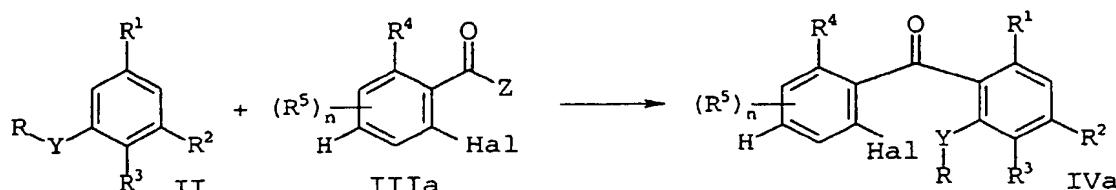
55 [0021] Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylo, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diethylketon und tert.-Butylmethylketon, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie

N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF) und Dimethylacetamid (DMA), besonders bevorzugt Methanol, Ethanol DMSO und NMP. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

[0022] Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Calciumhydroxid, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, in Betracht. Besonders bevorzugt wird Kaliumhydroxid.

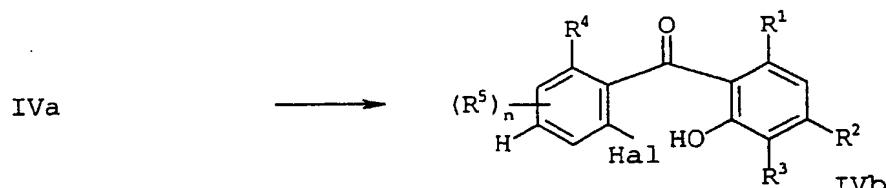
[0023] Die Basen werden im allgemeinen äquimolar oder im Überschuß verwendet.

[0024] Xanthone I, in denen X und Y Sauerstoff bedeuten (Formel IA), sind auch ausgehend von o-Halogenbenzoësäurederivaten IIIa auf folgendem Weg zugänglich:



[0025] Die Verbindungen IVa sind aus Alkylbenzolderivaten der Formel II und Benzoësäurederivaten der Formel IIIa, in der Hal für Halogen, und insbesondere für Chlor steht und die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel III haben, unter den für die Acylierung von II mit III beschriebenen Bedingungen erhältlich. Bevorzugt wird die Acylierung von II mit IIIa in Gegenwart von  $P_2O_5$  oder Polyphosphorsäure durchgeführt, wenn Z Hydroxy bedeutet. Wenn Z für Halogen steht, wird die Umsetzung in Gegenwart von  $AlCl_3$  durchgeführt.

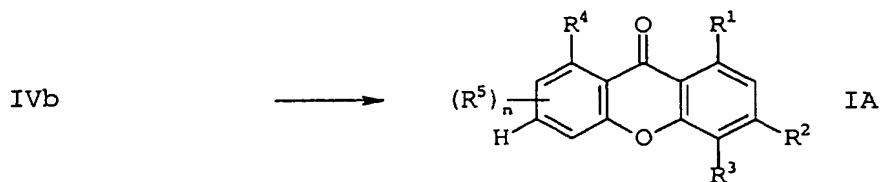
[0026] Falls Verbindungen I angestrebt werden, in denen  $R^5$  Halogen bedeutet, kann die Einführung der Gruppe  $R^5$  auf der Stufe der Verbindungen IVa erfolgen.



[0027] Die Umsetzung der Verbindungen IVa zu den Hydroxyverbindungen IVb erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von  $-78^{\circ}C$  bis  $100^{\circ}C$ , vorzugsweise  $0^{\circ}C$  bis  $50^{\circ}C$ , in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Lewissäure [vgl. T. W. Greene, Protective Groups in Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, 1991, S.146 - 149].

[0028] Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylool, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile, Ketone, Alkohole, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt Tetrahydrofuran. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

[0029] Als Lewissäuren kommen allgemein Haupt- und Nebengruppenhalogenide wie  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$  oder  $ZnCl_2$  in Betracht.



[0030] Die Cyclisierung von IVb zu den Verbindungen der Formel I, in der X und Y Sauerstoff bedeuten (Formel IA),

erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -78°C bis 150°C, vorzugsweise 0°C bis 50°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Base [vgl. Org. Prep. Proced. Int., Bd. 10, S. 79 (1978)].

[0031] Geeignete Lösungsmittel sind Wasser, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-

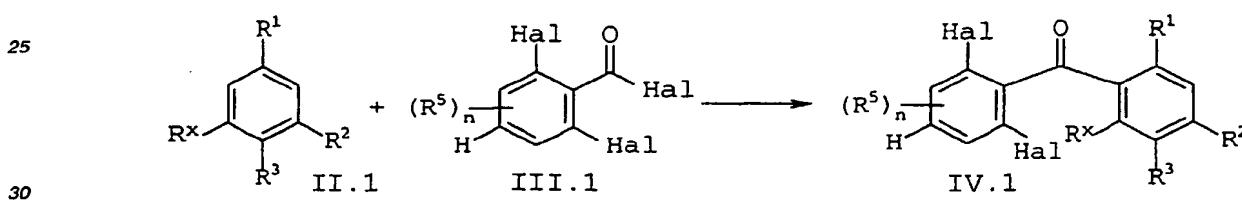
5 Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkohol-Wasser-Gemische. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

[0032] Als Basen kommen allgemein anorganische Verbindungen wie Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydroxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallhydride wie Lithiumhydrid, Natriumhydrid, Kaliumhydrid und Calciumhydrid, Alkalimetallamide, Alkalimetall- und Erdalkalimetallcarbonate wie Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalimetallhydrogencarbonate wie Natriumhydrogencarbonat, metallorganische Verbindungen, insbesondere Alkalimetallalkyle, Alkylmagnesiumhalogenide sowie Alkalimetall- und Erdalkalimetallalkoholate und Dimethoxymagnesium, außerdem organische Basen, z.B. tertiäre Amine, Pyridin, substituierte

10 Pyridine sowie bicyclische Amine in Betracht. Bevorzugt werden Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonat und Alkalimetallhydride. Besonders bevorzugt werden NaOH, KOH, NaHCO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

[0033] Die Basen werden im allgemeinen in katalytischen Mengen eingesetzt, sie können aber auch äquimolar, im Überschuss oder gegebenenfalls als Lösungsmittel verwendet werden.

[0034] Ein alternativer Zugang zu Xanthonen der Formel IA, in der R<sup>4</sup> Hydroxy, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy bedeutet (Formel IA.1), besteht auch ausgehend von Alkylbenzolderivaten der Formel II.1 und 2,6-Dihalogen-Benzoesäurehalogeniden der Formel III.1. In Formel IA.1 haben die Variablen R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> die Bedeutung wie in Formel I. In Formel II.1 haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die für Formel I gegebene Bedeutung und R<sup>x</sup> steht für C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy. In Formel III.1 steht Hal für Halogen, wie Chlor oder Brom, insbesondere für Chlor.



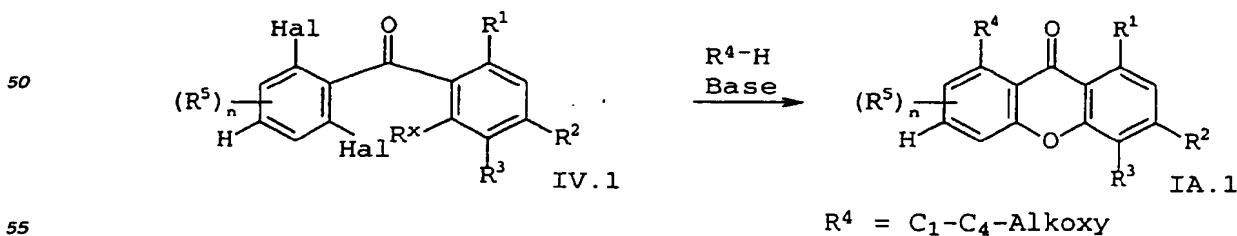
[0035] Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 210°C, vorzugsweise 20°C bis 50°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer Lewissäure [vgl. Organikum, 20. Auflage, Kapitel 5, Joh. A. Barth Verlag, Heidelberg und Leipzig (1996)].

[0036] Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Nitrobenzol, o-, m- und p-Xylool, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone, Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, sowie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und Dimethylacetamid, besonders bevorzugt Nitrobenzol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methylenchlorid. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

[0037] Als Lewissäuren kommen allgemein Haupt- und Nebengruppenhalogenide wie BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, TiCl<sub>4</sub> oder ZnCl<sub>2</sub> in Betracht.

[0038] Falls R<sup>x</sup> in Formel II.1 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy bedeutet, kann die Umsetzung zu IV.1 durch Wahl einer geeigneten Lewissäure, wie AlCl<sub>3</sub>, direkt zu Hydroxyverbindungen IV.1, in denen R<sup>x</sup> Hydroxy bedeutet, geführt werden.

[0039] Für Verbindungen IA.1, in denen R<sup>4</sup> nicht Halogen bedeutet, erfolgt die Cyclisierung der Verbindungen IV.1 vorteilhaft unter gleichzeitiger Einführung der Gruppe R<sup>4</sup>.



[0040] Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von -78°C bis 100°C, vorzugsweise 0°C bis 50°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines ggf. in situ hergestellten Alkali- oder Erdalkalimetallal-

koholats.

[0041] Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Nitrile, Ketone oder Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol und tert.-Butanol, besonders bevorzugt Methanol. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

[0042] Für die Alkali- oder Erdalkalikoholatherstellung kommen insbesondere Natrium oder Kalium in Betracht.

[0043] Sie können äquimolar oder im Überschuß verwendet werden.

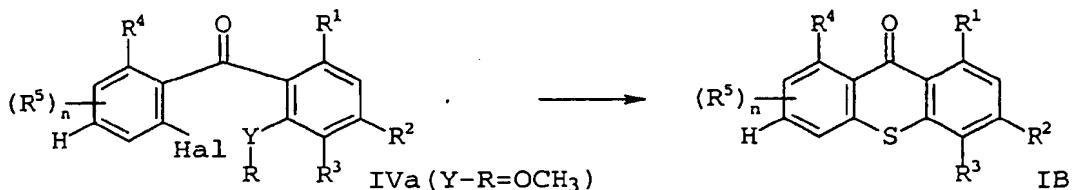
[0044] Verbindungen der Formel I, in denen R<sup>5</sup> Halogen bedeutet und in 2-Stellung steht, werden bevorzugt aus entsprechend substituierten Salicylsäuren der Formel III hergestellt.

[0045] Verbindungen der Formel I, in denen R<sup>5</sup> Halogen bedeutet und in 4-Stellung steht, werden bevorzugt durch Halogenierung aus den Xanthonen I hergestellt, in denen die betreffende Position unsubstituiert ist.

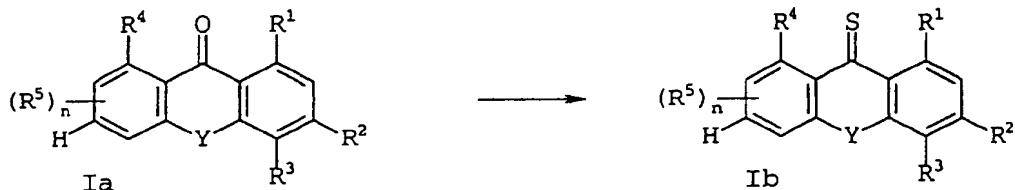


[0046] Die Halogenierung erfolgt unter allgemein literaturbekannten Bedingungen. Als Halogenierungsmittel kommen dabei insbesondere Brom oder Sulfurylchlorid in Betracht.

[0047] Ein Zugang zu Verbindungen der Formel IB besteht in der Schwefelung unter den aus GB-A 21 61 482 bekannten Bedingungen.



[0048] Als Schwefelungsgenzer bei der Synthese der Verbindungen IB kommt insbesondere Natriumsulfid in Betracht.



[0049] Zur Darstellung der Thioxanthone Ib erfolgt die Schwefelung von Ia unter literaturbekannten Bedingungen, sie erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von 0°C bis 180°C, vorzugsweise 20°C bis 140°C, in einem inerten organischen Lösungsmittel [vgl. Liebigs Ann. Chem., S. 177 (1989)].

[0050] Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan und Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, o-, m- und p-Xylo, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und Chlorbenzol, Ether wie Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Anisol und Tetrahydrofuran, Nitrile wie Acetonitril und Propionitril, sowie Dimethylsulfoxid, besonders bevorzugt Toluol und Tetrahydrofuran. Es können auch Gemische der genannten Lösungsmittel verwendet werden.

[0051] Als Schwefelungsgenzer kommen beispielsweise Phosphorpentasulfid oder das Lawesson-Reagenz in Betracht.

[0052] Die Edukte werden im allgemeinen in äquimolaren Mengen miteinander umgesetzt. Es kann für die Ausbeute

vorteilhaft sein, das Schwefelungsreagenz in einem Überschuß bezogen auf Ia einzusetzen.

[0053] Die Reaktionsgemische werden in üblicher Weise aufgearbeitet, z.B. durch Mischen mit Wasser, Trennung der Phasen und gegebenenfalls chromatographische Reinigung der Rohprodukte. Die Zwischen- und Endprodukte fallen z.T. in Form farbloser oder schwach bräunlicher, zäher Öle an, die unter verminderter Druck und bei mäßig erhöhter

5 Temperatur von flüchtigen Anteilen befreit oder gereinigt werden. Sofern die Zwischen- und Endprodukte als Feststoffe erhalten werden, kann die Reinigung auch durch Umkristallisieren oder Digerieren erfolgen.

[0054] Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Symbole wurden Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die folgenden Substituenten stehen:

10 **Halogen:** Fluor, Chlor, Brom und Jod;

15 **Alkyl:** gesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-methylpropyl;

20 **Halogenalkyl:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl und Pentafluorethyl;

25 **Alkoxy:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

30 **Halogenalkoxy:** geradkettige oder verzweigte Halogenalkylgruppen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

35 **Alkylthio:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über ein Schwefelatom (-S-) an das Gerüst gebunden sind;

40 **Alkylcarbonyl:** eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über eine Carbonylgruppe (-CO-) an das Gerüst gebunden ist;

45 **Alkylcarbonyloxy:** eine geradkettige oder verzweigte Alkylcarbonylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), welche über Sauerstoff an das Gerüst gebunden ist;

50 **Alkenyl:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-but enyl, 2,3-Dimethyl-2-but enyl, 2,3-Dimethyl-3-but enyl, 3,3-Dimethyl-1-but enyl, 3,3-Dimethyl-2-but enyl, 1-Ethyl-1-but enyl, 1-Ethyl-2-but enyl, 1-Ethyl-3-but enyl, 2-Ethyl-1-but enyl, 2-Ethyl-2-but enyl, 2-Ethyl-3-but enyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

55 **Halogenalkenyl:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen

die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

**Alkenyloxy:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen, nicht zum Heteroatom benachbarten, Position (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

**Halogenalkenyloxy:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkenyloxygruppen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

**Alkinyl:** geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 4 oder 6 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyl wie 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

**Halogenalkinyl:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können;

**Alkinyloxy:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen, nicht zum Heteroatom benachbarten, Position (wie vorstehend genannt), welche über ein Sauerstoffatom (-O-) an das Gerüst gebunden sind;

**Halogenalkinyloxy:** ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkinyloxygruppen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig gegen Halogenatome wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor, Chlor und Brom, ersetzt sein können.

**Alkylen:** divalente unverzweigte Ketten aus 3 bis 5 CH<sub>2</sub>-Gruppen, z.B. CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;

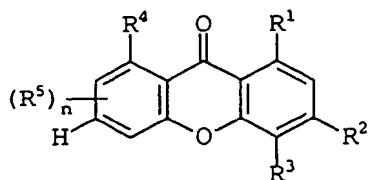
**Oxyalkylen:** divalente unverzweigte Ketten aus 2 bis 4 CH<sub>2</sub>-Gruppen, wobei eine Valenz über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;

**Oxyalkylenoxy:** divalente unverzweigte Ketten aus 1 bis 3 CH<sub>2</sub>-Gruppen, wobei beide Valenzen über ein Sauerstoffatom an das Gerüst gebunden ist, z.B. OCH<sub>2</sub>O, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O und OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O;

**[0055]** Im Hinblick auf ihre bestimmungsgemäße Verwendung der Xanthonverbindungen der Formel I sind die folgenden Bedeutungen der Substituenten, und zwar jeweils für sich allein oder in Kombination, besonders bevorzugt:

**[0056]** Verbindungen I werden bevorzugt, in denen Y Sauerstoff bedeutet.

**[0057]** Daneben werden Verbindungen I bevorzugt, in denen X und Y Sauerstoff bedeuten. Sie entsprechen Formel I.1.



I.1

**[0058]** Außerdem werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, Halogenmethyl oder Ethyl, insbesondere für Methyl steht.

[0059] Gleichermassen bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Methoxy, Ethoxy oder n-Butoxy, insbesondere Methoxy oder n-Butoxy, besonders bevorzugt Methoxy bedeuten.

[0060] Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen ein Rest R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> Methoxy bedeutet.

[0061] Insbesondere bevorzugt werden Verbindungen I, in denen R<sup>1</sup> Methyl und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methoxy bedeuten.

[0062] Weiterhin besonders bevorzugt werden Verbindungen I, in denen R<sup>4</sup> Halogen, Cyano, Hydroxy, Methyl, Methoxy, Alkylcarbonyloxy, Halogenmethyl oder Halogenmethoxy bedeutet.

[0063] Daneben werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R<sup>4</sup> für Fluor, Chlor, Brom, Jod, Hydroxy, Amino, Methyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, Methoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio steht.

[0064] Gleichermassen besonders bevorzugt sind Verbindungen I, in denen R<sup>4</sup> für Hydroxy, Amino, Methyl, C<sub>1</sub>-Halogenalkyl, Methoxy, C<sub>1</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-Alkylthio steht.

[0065] Verbindungen I werden bevorzugt, in denen R<sup>4</sup> für OCH<sub>m</sub>F<sub>3-m</sub>, wobei m eine ganze Zahl von 0 bis 3 ist, insbesondere für OCF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub> steht.

[0066] Daneben werden Verbindungen I besonders bevorzugt, in denen R<sup>5</sup> für Halogen, insbesondere für Chlor oder Brom steht.

[0067] Besonders werden auch Verbindungen I bevorzugt, in denen n für 1 steht.

[0068] Weiterhin werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>4</sup> OCH<sub>m</sub>F<sub>3-m</sub>, und R<sup>5</sup> Halogen oder OCH<sub>m</sub>F<sub>3-m</sub>, wobei m eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist, bedeuten.

[0069] Außerdem werden Verbindungen I bevorzugt, in denen R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder CF<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils gleich oder verschieden sein können und C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeuten, R<sup>4</sup> für Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, OCHF<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Mercapto, oder Amino und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für Wasserstoff, Halogen, Methyl, Hydroxy, CF<sub>3</sub> oder OCHF<sub>2</sub> steht.

[0070] Insbesondere sind im Hinblick auf ihre Verwendung die in den folgenden Tabellen zusammengestellten Verbindungen I bevorzugt. Die in den Tabellen für einen Substituenten genannten Gruppen stellen außerdem für sich betrachtet, unabhängig von der Kombination, in der sie genannt sind, eine besonders bevorzugte Ausgestaltung des betreffenden Substituenten dar.

Tabelle 1

[0071] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 2

[0072] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für Ethoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 3

[0073] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für n-Propoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 4

[0074] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für i-Propoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 5

[0075] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für n-Butoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 6

[0076] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, R<sup>2</sup> für Ethoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

5 Tabelle 7

[0077] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, R<sup>2</sup> für n-Propoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

10 Tabelle 8

[0078] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, R<sup>2</sup> für i-Propoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

15 Tabelle 9

[0079] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Methyl, R<sup>2</sup> für n-Butoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

20 Tabelle 10

[0080] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Chlormethyl, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

25 Tabelle 11

[0081] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Chlormethyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für Ethoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

30 Tabelle 12

[0082] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Chlormethyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für n-Propoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

35 Tabelle 13

[0083] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Chlormethyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für i-Propoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

40 Tabelle 14

[0084] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Chlormethyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für n-Butoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

45 Tabelle 15

[0085] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Chlormethyl, R<sup>2</sup> für Ethoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

50 Tabelle 16

[0086] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Chlormethyl, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Ethoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

55 Tabelle 17

[0087] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Chlormethyl, R<sup>2</sup> für n-Propoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 18

[0088] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Chlormethyl, R<sup>2</sup> für i-Propoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und

die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 19

5 [0089] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Chlormethyl, R<sup>2</sup> für n-Butoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 20

10 [0090] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Fluormethyl, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 21

15 [0091] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Fluormethyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für Ethoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 22

20 [0092] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Fluormethyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für n-Propoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 23

25 [0093] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Fluormethyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für i-Propoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 24

30 [0094] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Fluormethyl, R<sup>2</sup> für Methoxy und R<sup>3</sup> für n-Butoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 25

35 [0095] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Fluormethyl, R<sup>2</sup> für Ethoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 26

40 [0096] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Fluormethyl, R<sup>2</sup> für n-Propoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

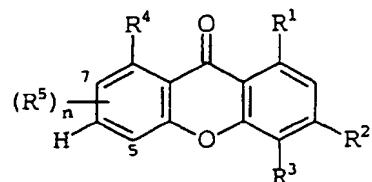
Tabelle 27

45 [0097] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Fluormethyl, R<sup>2</sup> für i-Propoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle 28

50 [0098] Verbindungen der Formel I.1, in denen R<sup>1</sup> für Fluormethyl, R<sup>2</sup> für n-Butoxy und R<sup>3</sup> für Methoxy stehen und die Kombination der Reste R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> für eine Verbindung jeweils einer Zeile der Tabelle A entspricht

Tabelle A



I.1

Nr.	R <sup>4</sup>	(R <sup>5</sup> ) <sub>n</sub>
A-1	CH <sub>3</sub>	7-Cl
A-2	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Cl
A-3	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Cl
A-4	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7-Cl
A-5	CH <sub>2</sub> Cl	7-Cl
A-6	CH <sub>2</sub> F	7-Cl
A-7	CHCl <sub>2</sub>	7-Cl
A-8	CHF <sub>2</sub>	7-Cl
A-9	CCl <sub>3</sub>	7-Cl
A-10	CF <sub>3</sub>	7-Cl
A-11	F	7-Cl
A-12	Cl	7-Cl
A-13	Br	7-Cl
A-14	OH	7-Cl
A-15	SH	7-Cl
A-16	OCH <sub>3</sub>	7-Cl
A-17	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Cl
A-18	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Cl
A-19	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7-Cl
A-20	OCH <sub>2</sub> Cl	7-Cl
A-21	OCH <sub>2</sub> F	7-Cl
A-22	OCHCl <sub>2</sub>	7-Cl
A-23	OCHF <sub>2</sub>	7-Cl
A-24	OCCl <sub>3</sub>	7-Cl
A-25	OCF <sub>3</sub>	7-Cl

Nr.	R <sup>4</sup>	(R <sup>5</sup> ) <sub>n</sub>
A-26	NH <sub>2</sub>	7-Cl
A-27	OC(=O)CH <sub>3</sub>	7-Cl
A-28	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Cl
A-29	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7-Cl
A-30	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Cl
A-31	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	7-Cl
A-32	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	7-Cl
A-33	CH <sub>3</sub>	7-Br
A-34	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Br
A-35	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Br
A-36	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7-Br
A-37	CH <sub>2</sub> Cl	7-Br
A-38	CH <sub>2</sub> F	7-Br
A-39	CHCl <sub>2</sub>	7-Br
A-40	CHF <sub>2</sub>	7-Br
A-41	CCl <sub>3</sub>	7-Br
A-42	CF <sub>3</sub>	7-Br
A-43	F	7-Br
A-44	Cl	7-Br
A-45	Br	7-Br
A-46	OH	7-Br
A-47	SH	7-Br
A-48	OCH <sub>3</sub>	7-Br
A-49	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Br
A-50	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Br
A-51	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7-Br
A-52	OCH <sub>2</sub> Cl	7-Br
A-53	OCH <sub>2</sub> F	7-Br
A-54	OCHCl <sub>2</sub>	7-Br
A-55	OCHF <sub>2</sub>	7-Br
A-56	OCCl <sub>3</sub>	7-Br
A-57	OCF <sub>3</sub>	7-Br
A-58	NH <sub>2</sub>	7-Br
A-59	OC(=O)CH <sub>3</sub>	7-Br
A-60	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Br
A-61	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7-Br
A-62	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-Br
A-63	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	7-Br
A-64	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	7-Br

Nr.	R <sup>4</sup>	(R <sup>5</sup> ) <sub>n</sub>
A-65	CH <sub>3</sub>	5-Cl
A-66	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Cl
A-67	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Cl
A-68	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-Cl
A-69	CH <sub>2</sub> Cl	5-Cl
A-70	CH <sub>2</sub> F	5-Cl
A-71	CHCl <sub>2</sub>	5-Cl
A-72	CHF <sub>2</sub>	5-Cl
A-73	CCl <sub>3</sub>	5-Cl
A-74	CF <sub>3</sub>	5-Cl
A-75	F	5-Cl
A-76	Cl	5-Cl
A-77	Br	5-Cl
A-78	OH	5-Cl
A-79	SH	5-Cl
A-80	OCH <sub>3</sub>	5-Cl
A-81	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Cl
A-82	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Cl
A-83	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-Cl
A-84	OCH <sub>2</sub> Cl	5-Cl
A-85	OCH <sub>2</sub> F	5-Cl
A-86	OCHCl <sub>2</sub>	5-Cl
A-87	OCHF <sub>2</sub>	5-Cl
A-88	OCCl <sub>3</sub>	5-Cl
A-89	OCF <sub>3</sub>	5-Cl
A-90	NH <sub>2</sub>	5-Cl
A-91	OC(=O)CH <sub>3</sub>	5-Cl
A-92	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Cl
A-93	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-Cl
A-94	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Cl
A-95	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	5-Cl
A-96	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	5-Cl
A-97	CH <sub>3</sub>	5-Br
A-98	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Br
A-99	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Br
A-100	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-Br
A-101	CH <sub>2</sub> Cl	5-Br
A-102	CH <sub>2</sub> F	5-Br
A-103	CHCl <sub>2</sub>	5-Br

Nr.	R <sup>4</sup>	(R <sup>5</sup> ) <sub>n</sub>
A-104	CHF <sub>2</sub>	5-Br
A-105	CCl <sub>3</sub>	5-Br
A-106	CF <sub>3</sub>	5-Br
A-107	F	5-Br
A-108	Cl	5-Br
A-109	Br	5-Br
A-110	OH	5-Br
A-111	SH	5-Br
A-112	OCH <sub>3</sub>	5-Br
A-113	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Br
A-114	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Br
A-115	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-Br
A-116	OCH <sub>2</sub> Cl	5-Br
A-117	OCH <sub>2</sub> F	5-Br
A-118	OCHCl <sub>2</sub>	5-Br
A-119	OCHF <sub>2</sub>	5-Br
A-120	OCCl <sub>3</sub>	5-Br
A-121	OCF <sub>3</sub>	5-Br
A-122	NH <sub>2</sub>	5-Br
A-123	OC(=O)CH <sub>3</sub>	5-Br
A-124	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Br
A-125	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-Br
A-126	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-Br
A-127	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	5-Br
A-128	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	5-Br
A-129	CH <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-130	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-131	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-132	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-133	CH <sub>2</sub> Cl	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-134	CH <sub>2</sub> F	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-135	CHCl <sub>2</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-136	CHF <sub>2</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-137	CCl <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-138	CF <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-139	F	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-140	Cl	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-141	Br	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-142	OH	5,7-Cl <sub>2</sub>

Nr.	R <sup>4</sup>	(R <sup>5</sup> ) <sub>n</sub>
A-143	SH	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-144	OCH <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-145	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-146	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-147	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-148	OCH <sub>2</sub> Cl	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-149	OCH <sub>2</sub> F	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-150	OCHCl <sub>2</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-151	OCHF <sub>2</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-152	OCCl <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-153	OCF <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-154	NH <sub>2</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-155	OC(=O)CH <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-156	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-157	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-158	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-159	CC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-160	CC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	5,7-Cl <sub>2</sub>
A-161	CH <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-162	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-163	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-164	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-165	CH <sub>2</sub> Cl	5,7-Br <sub>2</sub>
A-166	CH <sub>2</sub> F	5,7-Br <sub>2</sub>
A-167	CHCl <sub>2</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-168	CHF <sub>2</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-169	CCl <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-170	CF <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-171	F	5,7-Br <sub>2</sub>
A-172	Cl	5,7-Br <sub>2</sub>
A-173	Br	5,7-Br <sub>2</sub>
A-174	OH	5,7-Br <sub>2</sub>
A-175	SH	5,7-Br <sub>2</sub>
A-176	OCH <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-177	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-178	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-179	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-180	OCH <sub>2</sub> Cl	5,7-Br <sub>2</sub>
A-181	OCH <sub>2</sub> F	5,7-Br <sub>2</sub>

Nr.	R <sup>4</sup>	(R <sup>5</sup> ) <sub>n</sub>
A-182	OCHCl <sub>2</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-183	OCHF <sub>2</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-184	OCCl <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-185	OCF <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-186	NH <sub>2</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-187	OC(=O)CH <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-188	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-189	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-190	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-Br <sub>2</sub>
A-191	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	5,7-Br <sub>2</sub>
A-192	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	5,7-Br <sub>2</sub>
A-193	CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-194	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-195	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-196	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-197	CH <sub>2</sub> Cl	7-CH <sub>3</sub>
A-198	CH <sub>2</sub> F	7-CH <sub>3</sub>
A-199	CHCl <sub>2</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-200	CHF <sub>2</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-201	CCl <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-202	CF <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-203	F	7-CH <sub>3</sub>
A-204	Cl	7-CH <sub>3</sub>
A-205	Br	7-CH <sub>3</sub>
A-206	OH	7-CH <sub>3</sub>
A-207	SH	7-CH <sub>3</sub>
A-208	OCH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-209	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-210	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-211	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-212	OCH <sub>2</sub> Cl	7-CH <sub>3</sub>
A-213	OCH <sub>2</sub> F	7-CH <sub>3</sub>
A-214	OCHCl <sub>2</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-215	OCHF <sub>2</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-216	OCCl <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-217	OCF <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-218	NH <sub>2</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-219	OC(=O)CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
A-220	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>

Nr.	R <sup>4</sup>	(R <sup>5</sup> ) <sub>n</sub>
5	A-221 OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7-CH <sub>3</sub>
10	A-222 OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	7-CH <sub>3</sub>
15	A-223 OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	7-CH <sub>3</sub>
20	A-224 OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	7-CH <sub>3</sub>
25	A-225 CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
30	A-226 CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
35	A-227 CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
40	A-228 CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-CH <sub>3</sub>
45	A-229 CH <sub>2</sub> Cl	5-CH <sub>3</sub>
50	A-230 CH <sub>2</sub> F	5-CH <sub>3</sub>
55	A-231 CHCl <sub>2</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-232 CHF <sub>2</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-233 CCl <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-234 CF <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-235 F	5-CH <sub>3</sub>
	A-236 Cl	5-CH <sub>3</sub>
	A-237 Br	5-CH <sub>3</sub>
	A-238 OH	5-CH <sub>3</sub>
	A-239 SH	5-CH <sub>3</sub>
	A-240 OCH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-241 OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-242 OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-243 OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-244 OCH <sub>2</sub> Cl	5-CH <sub>3</sub>
	A-245 OCH <sub>2</sub> F	5-CH <sub>3</sub>
	A-246 OCHCl <sub>2</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-247 OCHF <sub>2</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-248 OCCl <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-249 OCF <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-250 NH <sub>2</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-251 OC(=O)CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-252 OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-253 OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-254 OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5-CH <sub>3</sub>
	A-255 OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	5-CH <sub>3</sub>
	A-256 OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	5-CH <sub>3</sub>
	A-257 CH <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	A-258 CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	A-259 CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Nr.	R <sup>4</sup>	(R <sup>5</sup> ) <sub>n</sub>
A-260	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-261	CH <sub>2</sub> Cl	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-262	CH <sub>2</sub> F	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-263	CHCl <sub>2</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-264	CHF <sub>2</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-265	CCl <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-266	CF <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-267	F	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-268	Cl	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-269	Br	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-270	OH	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-271	SH	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-272	OCH <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-273	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-274	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-275	OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-276	OCH <sub>2</sub> Cl	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-277	OCH <sub>2</sub> F	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-278	OCHCl <sub>2</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-279	OCHF <sub>2</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-280	OCCl <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-281	OCF <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-282	NH <sub>2</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-283	OC(=O)CH <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-284	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-285	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-286	OC(=O)CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-287	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Cl	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
A-288	OC(=O)CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> Br	5,7-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

**[0099]** Die Verbindungen eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Phycomyceten* und *Basidiomyceten*, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

**[0100]** Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Bananen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

**[0101]** Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- Alternaria-Arten, Podosphaera-Arten, Sclerotinia-Arten, Physalospora canker an Gemüse und Obst,

- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- *Corynespora cassiicola* an Gurken,
- *Colletotrichum*-Arten an Obst und Gemüse,
- *Diplocarpon rosae* an Rosen,
- 5 • *Elsinoe fawcetti* und *Diaporthe citri* an Citrus-Früchten,
- *Sphaerotheca*-Arten an Kürbisgewächsen, Erdbeeren und Rosen,
- *Cercospora*-Arten an Erdnüssen, Zuckerrüben und Auberginen,
- *Erysiphe cichoracearum* an Kürbisgewächsen,
- *Leveillula taurica* an Paprika, Tomaten und Auberginen,
- 10 • • *Mycosphaerella*-Arten an Äpfeln und japanischer Aprikose,
- *Phyllactinia kakiscola*, *Gloesporium kaki*, an japanischer Aprikose,
- *Gymnosporangium yamadae*, *Leptothyrium pomi*, *Podosphaera leucotricha* und *Gloedes pomigena* an Äpfeln,
- *Cladosporium carpophilum* an Birnen und japanischer Aprikose,
- *Phomopsis*-Arten an Birnen,
- 15 • *Phytophthora*-Arten an Citrusfrüchten, Kartoffeln, Zwiebeln, insbesondere *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
- *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- 20 • *Glomerella cingulata* an Tee,
- *Drechslera*- und *Bipolaris*- Arten an Getreide und Reis,
- *Mycosphaerella*-Arten an Bananen und Erdnüssen,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- *Personospora*-Arten an Zwiebeln, Spinat und Chrysantemen,
- *Phaeoisariopsis vitis* und *Sphaceloma ampelina* an Grapefruits,
- 25 • *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
- *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Puccinia*-Arten und *Typhula*-Arten an Getreide und Rasen,
- *Pyricularia oryzae* an Reis,
- *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
- 30 • *Stagonospora nodorum* und *Septoria tritici* an Weizen,
- *Uncinula necator* an Reben,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

35 [0102] Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Paecilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

[0103] Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

40 [0104] Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew-% Wirkstoff.

[0105] Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

[0106] Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 0,1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,05 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

45 [0107] Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Qubikmeter behandelten Materials.

[0108] Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulat. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

50 [0109] Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfractionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche

Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kiesel-säure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5 [0110] Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfinsäure, Naphthalin-sulfinsäure, Phenolsulfinsäure, Dibutylnaphthalinsulfinsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykolether, Kon-  
densationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte  
10 des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfinsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoether, ethoxy-  
liertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenolpolyglykolether, Alkylaryl-  
polyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenal-  
kylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Me-  
thylcellulose in Betracht.

15 [0111] Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mi-  
neralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle  
pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, To-  
luol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol,  
20 Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lö-  
sungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

25 [0112] Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Sub-  
stanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

[0113] Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Silicagel, Kieselsäuren, Kie-  
selgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium-  
25 und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammonium-  
phosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußscha-  
lenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

30 [0114] Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

[0115] Beispiele für Formulierungen sind:

I. 5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig ver-  
mischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

35 II. 30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverför-  
migem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprührt wur-  
de, innig vermischt.

Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).

40 III. 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfinsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).

45 IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl be-  
steht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).

50 V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobu-  
tylnaphthalin-alpha-sulfinsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfinsäure aus einer Sulfit-Ab-  
lauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen  
(Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).

55 VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).

VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen

Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregels gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.

**[0116]** Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

**[0117]** Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

**[0118]** Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

**[0119]** Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

**[0120]** Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

**[0121]** Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zusammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums.

**[0122]** Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken:

- Schwefel, Dithiocarbamate und deren Derivate, wie Ferridimethylidithiocarbamat, Zinkdimethylidithiocarbamat, Zinkkethylenbisidithiocarbamat, Manganethylenbisidithiocarbamat, Mangan-Zinkethylenidamin-bis-dithiocarbamat, Tetramethylthiuramdisulfide, Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat), Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat), Zink-(N,N'-propylenbis-dithiocarbamat), N,N'-Polypropylenbis-(thiocarbamoyl)disulfid;
- Nitroderivate, wie Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat, 7-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat, 2-sec-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat, 5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester;
- heterocyclische Substanzen, wie 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat, 2-Chlor-N-(4'-chlor-biphenyl-2-yl)-nicotinamid, 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin, O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat, 5-Amino-1-[bis-(dimethylamino)-phosphinyl]-3-phenyl-1,2,4-triazol, 2,3-Dicyano-1,4-dithioanthrachinon, 2-Thio-1,3-dithiolo[4,5-b]chinoxalin, 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester, 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol, 2-(Furyl-(2))-benzimidazol, 2-(Thiazolyl-(4))-benzimidazol, N-(1,1,2,2-Tetrachlorethythio)-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid, N-Trichlormethylthio-phthalimid,
- N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid, 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol, 2-Rhodanmethylenthiobenzthiazol, 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol, 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolon, Pyridin-2-thio-1-oxid, 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin, 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid, 2-Methyl-5,6-dihydro-4H-pyran-3-carbonsäure-anilid, 2-Methylfuran-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid, 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid, N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid, 2-Methyl-benzoësäure-anilid, 2-Iod-benzoësäure-anilid, N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal, Piperazin-1,4-diylbis-1-(2,2,2-trichlorethyl)-formamid, 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan, 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze, 2,6-Dimethyl-N-cyclodo-

5 decyl-morpholin bzw. dessen Salze, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethyl-morpholin, N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-ylethyl]-1H-1,2,4-triazol, N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon, 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol, (2RS,3RS)-1-[3-(2-Chlorphenyl)-2-(4-fluorophenyl)-oxiran-2-ylmethyl]-1H-1,2,4-triazol,  $\alpha$ -(2-Chlorphenyl)- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol, 10 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin, Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol, 1,2-Bis-(3-ethoxy-carbonyl-2-thioureido)-benzol, 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol,

15 • Strobilurine wie Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(o-tolylxy)-o-tolyl]acetat, Methyl-E-2-[2-[6-(2-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-ylxy]-phenyl]-3-methoxyacrylat, Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(2-phenoxyphenyl)]-acetamid, Methyl-E-methoxyimino-[ $\alpha$ -(2,5-dimethylphenoxy)-o-tolyl]-acetamid, Methyl-E-2-[2-[2-trifluormethylpyridyl-6-]oxymethyl]-phenyl]3-methoxyacrylat, (E,E)-Methoximino-{2-[1-(3-trifluormethylphenyl)-ethylidenaminoxyoxymethyl]-phenyl]-essigsäuremethylester, Methyl-N-(2-[(1-(4-chlorphenyl)-1H-pyrazol-3-yl]oxymethyl]phenyl)N-methoxy-carbamat,

20 • Anilinopyrimidine wie N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-anilin, N-[4-Methyl-6-(1-propinyl)-pyrimidin-2-yl]-anilin, N-[4-Methyl-6-cyclopropyl-pyrimidin-2-yl]-anilin,

25 • Phenylpyrrole wie 4-(2,2-Difluor-1,3-benzodioxol-4-yl)-pyrrol-3-carbonitril,

• Zimtsäureamidewie 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid, 3-(4-Fluorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-acrylsäuremorpholid,

30 • sowie verschiedene Fungizide, wie Dodecylguanidinacetat, 1-(3-Brom-6-methoxy-2-methyl-phenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-methyl-phenyl)-methanon, 3-[3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl]-glutarimid, Hexachlorbenzol, DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat, DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alanin-methylester, N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton, DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester, 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion, 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhantoin, N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid, 2-Cyano-[N-(ethylamino-carbonyl)-2-methoximino]-acetamid, 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-penty]-1H-1,2,4-triazol, 2,4-Difluor- $\alpha$ -(1H-1,2,4-triazolyl-1-methyl)-benzhydrylalkohol, N-(3-Chlor-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-phenyl)-5-trifluormethyl-3-chlor-2-aminopyridin, 1-((bis-(4-Fluorphenyl)-methylsilyl)-methyl)-1H-1,2,4-triazol, 5-Chlor-2-cyano-4-p-tolyl-imidazol-1-sulfonsäuredimethylamid, 3,5-Dichlor-N-(3-chlor-1-ethyl-1-methyl-2-oxo-propyl)-4-methylbenzamid.

### Synthesebeispiele

[0123] Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Beispiel 1: Herstellung von 3,4,8-Trimethoxy-1-methyl-xanthen-9-on [I-1]:

Beispiel 1a: 1-(2,6-Dichlor-phenyl)-1-(2-hydroxy-3,4-dimethoxy-6-methyl-phenyl)-methanon

[0124] Eine Lösung von 40 g (0,3 mol) Aluminiumtrichlorid in 400 ml Nitrobenzol, wurde mit einer Lösung von 52,4 g (0,25 mol) o,o'-Dichlorbenzoylchlorid in Nitrobenzol bei 20-25 °C versetzt. Nach 30 min Röhren wurden 45,5 g (0,25 mol) in Nitrobenzol gelöstes Trimethoxytoluol zugetropft. Nach etwa zwei Stunden Röhren bei 50°C wurde Wasser zugegeben, dann zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Chromatographie an Kieselgel (Essigsäureethylester/Cyclohexan-Gemische) wurden 40,0 g der Titelverbindung erhalten.

Beispiel 1b: Cyclisierung zu 3,4,8-Trimethoxy-1-methyl-xanthen-9-on [I-1]

[0125] Eine Lösung von 2,6 g Natrium (110 mmol) in 50 ml Methanol wurde unter Schutzgasatmosphäre bei etwa 0-5°C mit 37,5 g (0,11 mol) des Benzophenonderivates aus Beispiel 1a in 100 ml Dimethoxyethan versetzt. Nach etwa 72 Stunden Röhren bei 80°C wurde die Titelverbindung durch Zugabe eines 1:1-Gemisches aus Wasser und Essigsäureethylester ausgefällt. Durch Filtration wurden 33,4 g (100% d. Th.) vom Fp. 158°C isoliert.

Beispiel 2: Herstellung von 5-Brom-3,4,8-trimethoxy-1,8-dimethylxanthen-9-on [I-2]:

[0126] Eine Lösung von 33,4 g des Xanthons aus Beispiel 1b in 100 ml Dichlormethan wurde mit 9,4 g (5,9 mmol) Brom bei etwa 0°C versetzt. Nach etwa 16 Stunden Röhren bei 20-25°C wurde Eiswasser zugegeben und mit Dich-

Iormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser sowie mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels wurden 2,1 g (5,5 mmol, 93% d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

5 Beispiel 3: Herstellung von 7-Chlor-3,4-dimethoxy-1,8-dimethylxanthen-9-on [I-5]

• Beispiel 3a: 4-Chlor-5-methyl-salicylsäuremethylester

10 [0127] Zu einer Lösung von 11 g (66 mmol) o-Methylsalicylsäuremethylester in 600 ml Eisessig wurden bei 80°C 9,9 g (73 mmol) Sulfurylchlorid zugetropft. Die Lösung wurde bei 100°C etwa acht Stunden und bei etwa 20 bis 25°C weitere 12 Std. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Wasser gegossen, dann mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 12,85g (64 mmol) der Titelverbindung (97% d. Th.) erhalten und in der Folgestufe umgesetzt.

15 Beispiel 3b: 4-Chlor-5-methyl-salicylsäure

20 [0128] Eine Lösung von 12,85 g (64 mmol) des Esters aus Bsp. 3a in 80 ml Wasser und 130 ml Ethanol wurde nach Versetzen mit 5,12 g (128 mmol) NaOH etwa 15 Std. refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde auf Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester gewaschen. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase angesäuert und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es wurden 10,4 g (55,8 mmol, 87% d. Th.) der Titelverbindung als gelbliche Kristallmasse erhalten.

25 Beispiel 3c: 3-Chlor-6-(2,2-dimethyl-propanoyloxy)-2-methyl-benzoësäure

30 [0129] Einer Lösung von 2,35 g (12,6 mmol) der Säure aus Bsp. 3b in 30 ml Tetrahydrofuran wurden 1,2 ml Pyridin und 1,62 g (13,48 mmol) Pivaloylchlorid zugesetzt. Nach etwa 15 Std. Rühren bei etwa 20 bis 25°C wurde die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen, dann mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand wurden 3,45 g (100 % d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

35 Beispiel 3d: 2,2-Dimethyl-propionsäure-4-chlor-3-methyl-2-[1-(2,3,4-trimethoxy-6-methyl-phenyl)-methanoyl]-phenylester

40 [0130] Zu einer Lösung von 3,45 g (12,6 mmol) der Benzoësäure aus Bsp. 3c in 50 ml Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wurden 2,3 g (12,6 mmol) Trimethoxytoluol und 4 g pulverisiertes  $\text{P}_2\text{O}_5$  gegeben. Nach etwa 15 Std. Rühren bei etwa 20 bis 25°C wurde die Reaktionsmischung auf Wasser gegossen, dann mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem Rückstand wurden 4,9 g (89% d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

45 Beispiel 3e: 7-Chlor-3,4-dimethoxy-1,8-dimethyl-xanthen-9-on [I-5]

50 [0131] Eine Lösung von 22 g (50,6 mmol) des Pivaloylderivates aus Bsp. 3d in 400 ml Methanol und 160 ml Wasser wurde nach Versetzen mit 15,7 g (148 mmol) Natriumhydrogencarbonat etwa eine Stunde refluxiert und bei etwa 20 bis 25°C weitere 15 Std. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde einer Chromatographie an Kieselgel (Methyltert-butylether/Hexan 1:20) unterworfen. Die Produktfraktion wurde vom Lösungsmittel befreit und in Petrolether digeriert. Es wurden 0,41 g der Titelverbindung vom Fp. 101°C erhalten.

55 Beispiel 4: Alternative Herstellung von 7-Chlor-3,4-dimethoxy-1,8-dimethyl-xanthen-9-on [I-5]

Beispiel 4a: 1-(3-Chlor-6-hydroxy-2-methyl-phenyl)-1-(2,3,4-trimethoxy-6-methyl-phenyl)-methanon

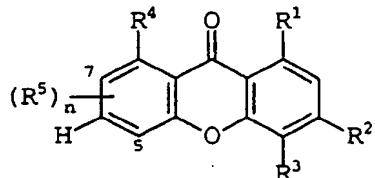
60 [0132] Eine Lösung von 2,8 g (6,44 mmol) der Verbindung aus Bsp. 3d in 60 ml Methanol und 20 ml Wasser wurde nach Versetzen mit 2 g (21 mmol)  $\text{NaHCO}_3$  fünf Stunden refluxiert und für 15 Std. bei etwa 20-25°C gerührt. Nach Gießen auf Wasser wurde mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser, dann mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Nach Digerieren in Petro-

ether wurde der Rückstand abfiltriert. Es wurden 1,7 g (75% d. Th.) der Titelverbindung erhalten.

Beispiel 4b: 7-Chlor-3,4-dimethoxy-1,8-dimethyl-xanthen-9-on [I-5]

5 [0133] Eine Lösung von 1,5 g (4,3 mmol) des Produkts aus Bsp. 4a in 15 ml N-Methylpyrrolidon und 30 ml Methanol wurde mit 1,2 g (21,5 mmol) KOH versetzt, dann für fünf Std. refluxiert. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung auf Wasser gegeben, dann mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und chromatographischer Reinigung des Rückstandes (Methyl-tert.-butylether:Hexan 1:9) wurden 0,72 g der Titelverbindung als farblose Kristalle vom Fp. 101°C erhalten.

20 Tabelle I



25

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	(R <sup>5</sup> ) <sub>n</sub>	phys. Daten (Fp. [°C])
I-1	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	158
I-2	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	5-Br	162
I-3	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5-Br	184
I-4	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7-Br	190
I-5	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7-Cl	180

30

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

35 [0134] Die fungizide Wirkung der Verbindungen der Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

35 [0135] Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 70 Gew.-% Cyclohexanon, 20 Gew.-% Nekani® LN (Lutensol® AP6, Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) und 10 Gew.-% Wettol® EM (nichtionischer Emulgator auf der Basis von ethoxyliertem Ricinusöl) aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

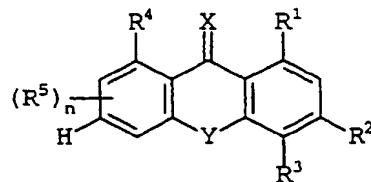
40 Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

45 [0136] Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (Blumeria graminis forma specialis tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

50 [0137] In diesem Test zeigten die mit 4 und 16 ppm der Verbindung I-5 behandelten Pflanzen nicht über 3% Befall, während die unbehandelten Pflanzen zu 90 % befallen waren.

#### Patentansprüche

##### 1. Xanthonderivate der Formel I



I

in der der Index und die Variablen folgende Bedeutung haben

n 0, 1 oder 2;

R<sup>1</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl;

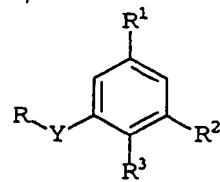
R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy oder C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy, oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> bilden gemeinsam eine Oxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenoxygruppe, die unsubstituiert oder durch 1 bis 4 der folgenden Reste substituiert ist: Halogen, Cyano, Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl;

R<sup>4</sup> Halogen, Cyano, Hydroxy, Amino, Mercapto, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkythio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyloxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylcarboxylthio;

R<sup>5</sup> eine Gruppe R<sup>4</sup>, wobei die Gruppen R<sup>5</sup> verschieden sein können, wenn n=2 ist;

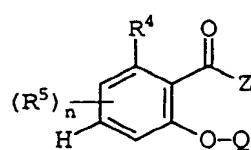
X, Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel.

2. Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X und Y Sauerstoff bedeuten.
3. Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1 oder 2, in der R<sup>1</sup> Methyl bedeutet.
4. Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 3, in der R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy oder n-Butoxy bedeuten.
5. Verbindungen der Formel I gemäß Ansprüchen 1 bis 4, in der R<sup>4</sup> Methyl und R<sup>5</sup> Halogen bedeuten.
6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X Sauerstoff bedeutet, durch Kondensation von Alkylbenzolderivaten der Formel II



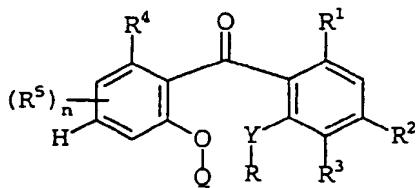
II

in der R für eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe steht und die anderen Variablen die Bedeutung wie in Formel I haben, mit Salicylsäurederivaten der Formel III,



III

in der Z Hydroxy, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Q eine Schutzgruppe bedeutet und R<sup>4</sup> und (R<sup>5</sup>)<sub>n</sub> die Bedeutung wie in Formel I haben, zu Verbindungen IV,



IV

10 abspaltung von Q und Cyclisierung zu den Verbindungen der Formel I.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1, in der X und Y Sauerstoff und R<sup>4</sup> Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy bedeuten, durch Kondensation von Alkylbenzolderivaten der Formel II.1,

15

20

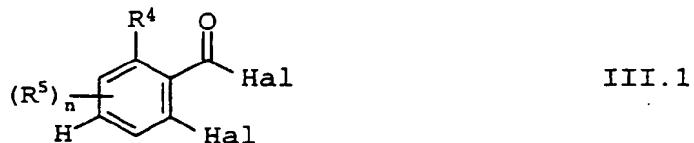


II.1

25 in der Rx für C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxy steht, und Benzoesäurehalogeniden der Formel III.1

25

30

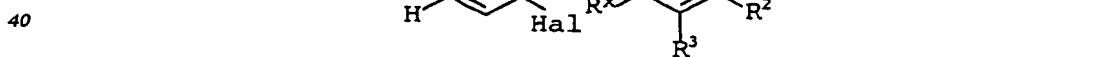


III.1

35 in der Hal für Halogen steht, zu Verbindungen der Formel IV.1

35

40



IV.1

und basenkatalysierte Cyclisierung von IV.1 in Gegenwart Basen zu Verbindungen der Formel I.

45 8. Verwendung der Verbindungen I gemäß Ansprüchen 1 bis 5 zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen.

9. Zur Bekämpfung von Schadpilzen geeignetes Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1.

50 10. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß Anspruch 1 behandelt.

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 02 0207

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	KATO T. ET AL: "Synthesis of 1-hydroxy-4,6-dimethoxy-8-methylxanthone" HETEROCYCLES, XX, XX, Bd. 5, Nr. 1, 1976, Seiten 167-170, XP009003287 ISSN: 0385-5414 Verbindungen V-VII * Seite 169 *	1-3	C07D311/86 A01N43/16
Y	WO 97 34482 A (INTERLAB CORP ;HINRICHs DAVID J (US); RISCOE MICHAEL KEVIN (US); W) 25. September 1997 (1997-09-25) * Seite 13, Zeile 18 - Zeile 38 * * Seite 29, Zeile 35 - Seite 32, Zeile 16; Ansprüche 1-6,8-10,15 *	1-10	
Y	EP 0 507 039 A (NOVONORDISK AS) 7. Oktober 1992 (1992-10-07) * Seite 3, Zeile 3 - Zeile 6; Ansprüche 1,2,9,16-23 *	1-10	
D,A	US 4 661 595 A (AVAR LAJOS) 28. April 1987 (1987-04-28) * Ansprüche 1,2; Beispiele 2-6 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7) C07D
D,A	DE 43 01 424 A (BASF AG) 21. Juli 1994 (1994-07-21) * Seite 2, Zeile 57 - Zeile 66; Ansprüche 1-4 *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
MÜNCHEN	15. Januar 2003		Hanisch, I
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 02 0207

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

15-01-2003

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9734482	A	25-09-1997	US	5977077 A		02-11-1999
			AP	954 A		04-04-2001
			AU	2549797 A		10-10-1997
			BR	9708114 A		25-01-2000
			CA	2249010 A1		25-09-1997
			EP	0888052 A1		07-01-1999
			WO	9734482 A1		25-09-1997
<hr/>						
EP 0507039	A	07-10-1992	AT	158289 T		15-10-1997
			DE	69127688 D1		23-10-1997
			DE	69127688 T2		09-04-1998
			EP	0507039 A1		07-10-1992
			US	5409951 A		25-04-1995
			US	5622988 A		22-04-1997
			US	5569671 A		29-10-1996
			US	5672492 A		30-09-1997
<hr/>						
US 4661595	A	28-04-1987	BE	902790 A1		02-01-1986
			DE	3523680 A1		16-01-1986
			FR	2567516 A1		17-01-1986
			GB	2161482 A ,B		15-01-1986
			IT	1200085 B		05-01-1989
			JP	61036275 A		20-02-1986
<hr/>						
DE 4301424	A	21-07-1994	DE	4301424 A1		21-07-1994
			AT	164583 T		15-04-1998
			CA	2153791 A1		04-08-1994
			DE	59405587 D1		07-05-1998
			WO	9417070 A1		04-08-1994
			EP	0680481 A1		08-11-1995
			HU	72271 A2		29-04-1996
			JP	8505635 T		18-06-1996
<hr/>						

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82